

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-072760

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/00

C04B 35/00

(21)Application number : 04-250662

(71)Applicant : NIPPONDENSO CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1992

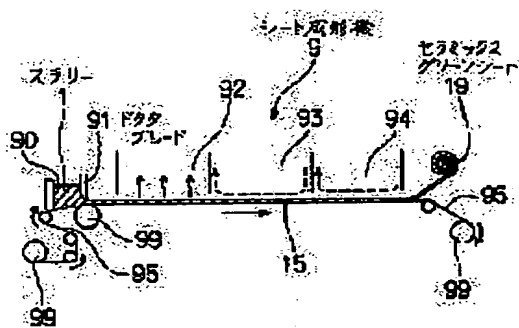
(72)Inventor : SATO HIDEYUKI
YAGI KATSUYA

(54) PRODUCTION OF CERAMIC GREEN SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a ceramic green sheet free from cracks due to drying and having high strength and a high degree of freedom of design.

CONSTITUTION: The objective ceramic green sheet. 19 is produced using a slurry 1 prepd. by mixing ceramic powder such as alumina powder with a solvent, a binder and a dispersant contg. polyethylene glycol whose mol.wt. is preferably 200-2,000. The pref. amt. of the polyethylene glycol added is 0.01-2.0wt.% of the amt. of the ceramic powder.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-72760

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 4 B 35/00

識別記号

1 0 8

庁内整理番号

8924-4G

F I

技術表示箇所

G 8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-250662

(22)出願日

平成4年(1992)8月26日

(71)出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 佐藤 日出之

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72)発明者 八木 勝弥

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

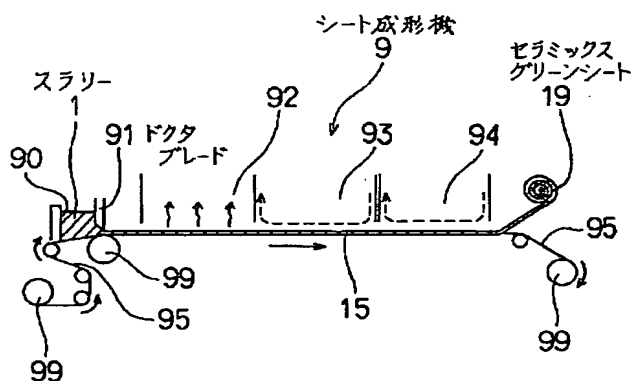
(74)代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54)【発明の名称】 セラミックスグリーンシートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 乾燥亀裂がなく、強度及び設計自由度が高いセラミックスグリーンシートの製造方法を提供すること。

【構成】 セラミックス粉体と溶剤とバインダーと分散剤とを混合してなるスラリー1を用い、セラミックスグリーンシート19を製造する方法である。分散剤はポリエチレングリコール(以下、PEGという。)を含む分散剤である。PEGの添加量は、セラミックス粉体に対して0.01~2.0wt%であることが好ましい。PEGの分子量は、200~2000であることが好ましい。セラミックス粉体としては、アルミナ等を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックス粉体と溶剤とバインダーと分散剤とを混合してなるスラリーを用い、セラミックスグリーンシートを製造する方法において、上記分散剤はポリエチレングリコールを含む分散剤であることを特徴とするセラミックスグリーンシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、焼成した後にセラミックス回路基板及びセラミックス積層コンデンサ等のセラミックス製電子部品等に用いられる、セラミックスグリーンシートの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、セラミックス回路基板及びセラミックス積層コンデンサ等のセラミックス製電子部品等には、セラミックスグリーンシートを焼結したものが用いられている。該セラミックスグリーンシートは、セラミックス粉体とバインダーとを混合してスラリーを形成し、該スラリーをドクターブレード法等によりシート状に成形し、乾燥することにより得られる。

【0003】 上記セラミックス粉体としては、アルミナ等が用いられる。バインダーとしては、シート強度を高めるポリビニルブチラル樹脂を用いる。上記セラミックスグリーンシートを製造するに当たっては、セラミックス粉体を均一に分散させるために、分散剤としてポリカルボン酸系の界面活性剤が添加されている。

【0004】 しかし、該界面活性剤は、セラミックス粉体の分散性を向上させるが、バインダーと均一に混合することが困難である。そのため、スラリー全体が均質に成り得ず、セラミックスグリーンシートを成形する際に、乾燥亀裂が発生しやすいという問題があった。

【0005】 この亀裂は、シート厚が厚いほど、また成形速度が速いほど、さらにセラミック粉体の粒度が細かいほど困難となる。亀裂を防止するには、経験的にセラミック粉体とバインダーが均一に混合したスラリーを製することが第 1 であると言われている。

【0006】 そこで、上記問題を解決する方法として、バインダーとしてアクリルバインダーを用いる第 1 方法（特開昭 62-3061 号、特開平 1-111769 号）、セラミックス粉体の粒度を粗粒化する第 2 方法（特開昭 63-55164 号）、セラミックスグリーンシートをその下面から乾燥する第 3 方法（特開昭 62-124903 号）、及び減圧下で乾燥する第 4 方法（特開昭 63-290707 号）等がある。

【0007】 上記第 1 方法によれば、アクリルバインダーを適量添加することにより、スラリー中の OH 基の量を操作しやすく、該スラリーを均一に混合することができる。第 2 方法においては、セラミックス粉体の凝集を低減するために、粗粒の割合を増加している。そのため、セラミックス粉体が凝集することなく、均一なスラ

リーを作成することができる。第 3 及び第 4 方法によれば、セラミックスグリーンシートの乾燥を均一に行うことができ、セラミックスグリーンシートの乾燥亀裂を防止することができる。

【0008】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記いずれの方法においても、次の問題がある。即ち、上記第 1 方法においては、セラミックスグリーンシートの強度が低下すること、シートの加工性が悪いことなどの問題がある。第 2 方法においては、セラミックス粉体の粒度を変更するために、焼成収縮率等の焼成特性に関する設計自由度が小さくなる。

【0009】 第 3 方法においては、スラリーが均一化されないという問題がある。また、第 4 方法は減圧下乾燥を必要とし、コストが高くなる。本発明はかかる問題点に鑑み、乾燥亀裂がなく、強度及び設計自由度が高いセラミックスグリーンシートの製造方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題の解決手段】 本発明は、セラミックス粉体と溶剤とバインダーと分散剤とを混合してなるスラリーを用い、セラミックスグリーンシートを製造する方法において、上記分散剤はポリエチレングリコールを含む分散剤であることを特徴とするセラミックスグリーンシートの製造方法にある。本発明において最も注目すべきことは、セラミックスグリーンシートに、ポリエチレングリコール（以下、PEG という。）を含む分散剤を混合したことである。

【0011】 上記 PEG の添加量は、セラミックス粉体（100wt%）に対して、0.01~2.0wt% であることが好ましい。0.01wt% 未満の場合には、スラリーが均一に混合されないため、セラミックスグリーンシートに乾燥亀裂が発生しやすくなるおそれがある。一方、2.0wt% を越える場合には、PEG における結合に関与する部分が増加するため、逆にセラミックス粉体が凝集しやすくなるおそれがある。また、セラミックスグリーンシートの積層性が低下するという問題がある。

【0012】 上記 PEG の分子量は、200~2000 であることが好ましい。分子量が 200 未満の PEG は、実際に存在しない。分子量が 2000 を越える場合には、PEG が固体状となるために、セラミックスグリーンシートの表面性状が悪くなるおそれがある。

【0013】 上記セラミックス粉体としては、アルミナ、アルミナ添加物系、PbO 系、ジルコニア等がある。バインダーとしては、ポリビニルブチラル樹脂等がある。溶剤としては、エタノール、アセトン、トルエン、ブタノール等がある。また、スラリーには、ジブチルフタレート等の可塑剤を添加することが好ましい。上記セラミックスグリーンシートは、例えばドクターブレ

ード法を用いて成形することができる。

【0014】

【作用及び効果】本発明の製造方法においては、セラミックスグリーンシートに添加する分散剤として、PEGが混合添加されている。PEG[HO(CH₂CH₂O)_nCH₂CH₂OH]は、分子構造的に細長く、その主骨格中に酸素がのこぎり形状に配列している。

【0015】そのため、PEG中の上記酸素とセラミックス粉体とが結合し、その一方で該酸素と対物位置にある他の酸素と他のセラミックス粉体とが結合する。それ故、セラミックス粉体は、上記のこぎり形状のPEGにより凝集するのを妨げられ、均一に分散した状態となる。また、PEGは、バインダー中の酸素と弱い水素結合をするために、バインダーともよくなじむ。

【0016】このように、PEGはセラミックス粉体とバインダーとを均一に混合するため、均質なスラリーを短時間で作成することができる。従って、セラミックスグリーンシートを成形する際に、乾燥亀裂の発生を飛躍的に低減することができる。また、シート厚が0.6～1.0mm程度の厚いセラミックスグリーンシートを短時間で成形することができる。本発明によれば、乾燥亀裂がなく、強度及び設計自由度が高いセラミックスグリーンシートの製造方法を提供することができる。

【0017】

【実施例】

実施例1

本発明にかかる実施例について、図1、図2を用いて説明する。本例は、図1に示すごとく、セラミックス粉体と溶剤とバインダーと分散剤とを混合してなるスラリー1を用いてセラミックスグリーンシート19を製造する方法である。上記分散剤は、PEGである。PEGは、分子量400のものを、セラミックス粉(100wt%)に対して0.2wt%を添加する。

【0018】セラミックス粉体は、アルミナが60wt%、シリカが16wt%、酸化鉛が24wt%の混合粉体である。溶剤としては、エタノール、又はトルエンを用いる。バインダーとしては、ポリビニルブチラル樹脂を用いる。セラミックスグリーンシートの厚さは0.6mmである。

【0019】上記スラリーを作製するに当たっては、図2に示すごとく、上記セラミックス粉体、溶剤、PEGよりなるセラミックス原料を、トロンメル8のタンク81内に入れる。そして、軸82を中心にしてタンク8を2時間回転し、上記セラミックス原料を十分に分散させる。次いでバインダー及び可塑剤を添加して、更に5時間回転し、これらを十分に混練する。尚、可塑剤としては、ジブチルフタレートを用いる。その後、脱泡機により気泡及び溶剤を除去し、粘度5000～20000cpsの均質なスラリーを得る。

【0020】上記スラリーからセラミックスグリーンシ

ートを成形するに当たっては、図1に示すシート成形機9を用いる。シート成形機9は、複数のローラ99と、該ローラ99に支承されS1処理されたフィルム95を有する。該フィルム95の送り方向には、スラリータンク90、排気室92、第1乾燥室93、及び第2乾燥室94が順に配置されている。

【0021】上記シート成形機9を用いてセラミックスグリーンシートを成形する際には、先ず、スラリー1をスラリータンク90内に入れる。次いで、ローラ99を回転させてフィルム95を送り方向に作動させる。このとき、スラリー1がフィルム95に追従しようとする。そして、スラリー1は、スラリータンク90の開口部付近に配設されたドクターブレード91により均一な0.6mmの厚さに引き延ばされ、シート状に成形される。

【0022】次いで、該シート状スラリー15は、フィルム95の動きと共に、排気室92、第1乾燥室93、及び第2乾燥室94を順に通抜けける。排気室92では、溶剤が揮散排気される。第1乾燥室93、及び第2乾燥室94では、乾燥空気によりシート状スラリー15が乾燥される。これにより、シート厚0.6mmのセラミックスグリーンシート19が得られる。その後、該セラミックスグリーンシート19は、円筒状に巻き取られる。

【0023】実験例

本例においては、セラミックスグリーンシートに添加されるPEGの添加量と、シート剥離強度、シート積層性、及び乾燥亀裂の有無との関係について評価した。本例において評価されるセラミックスグリーンシートは、PEGの添加量に変化する他は、実施例と同様のものである。

【0024】PEGの添加量は、表1に示すごとく、セラミックス粉体に対して0～3.0wt%まで種々に変化させた。なお、同表には、PEG0.5wt%に、更に0.2wt%のソルビタントリオレート又はポリカルボン酸分散剤を追加添加したものも示した。シート剥離強度(N)は、グリーンシート積層品の剥離試験により測定した。シート積層性は、グリーンシート積層品を手により引き剥がすときの剥離しやすさにより判定した。乾燥亀裂の有無は、セラミックスグリーンシートを目視により評価した。尚、グリーンシート積層品は、シート厚0.6mm、幅30mmのセラミックスグリーンシートを10MPaの圧力により圧着し作製した。その結果を表1に示した。

【0025】同表より知られるように、PEG添加量が0.01～2.0wt%の範囲内の場合には、乾燥亀裂がなく、シート積層性も良好であった。また、この範囲であれば、シート積層強度0.9N以上の十分なシート積層強度が得られた。一方、添加量が0.01wt%未満、又は2.0wt%を越える範囲にある場合には、セラミックスグリーンシートに乾燥亀裂が発生した。

【0026】このことから、PEGをセラミックス粉体に対して0.01～2.0wt%添加する場合には、乾燥亀裂がなく、強度も強いセラミックスグリーンシートを成形することができることが分かる。尚、PEGを0.01～2.0wt%添加した上記セラミックスグリーンシートを用いて、3次元配線を有するセラミックス多層基板を作製したところ、亀裂等が発生することなく良好なセラミックス多層基板が得られた。

【0027】

【表1】

表1: PEG添加量とセラミックスグリーンシートの特性との関係

PEG添加量 (wt%)	0	0.005	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	0.5 *1	0.5 *2
シート剥離強度 (N)	1.8	1.8	1.7	1.5	1.3	1.2	1.0	0.9	0.5	1.2	1.3
シート積層性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
乾燥亀裂の有無	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 ソルビタントリオレート 0.2 wt%を更に含有
*2 ポリカルボン酸分散剤 (中京油脂製 E503) 0.2 wt%を更に含有

【0028】比較例

本例においては、分散剤としてジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP) を用いて、実施例と同様にしてセラミックスグリーンシートを作製した。上記セラミックスグリーンシートを、実施例にかかるセラミックスグリーンシートと同時比較を行った。

【0029】その結果、DBP、DOPの添加によりバインダーの溶剤への溶解性、及びバインダーの柔軟性が向上する傾向がみられた。しかし、セラミックス粉体が均一に分散せず、均質なセラミックスグリーンシートを作製することができなかった。

【図面の簡単な説明】

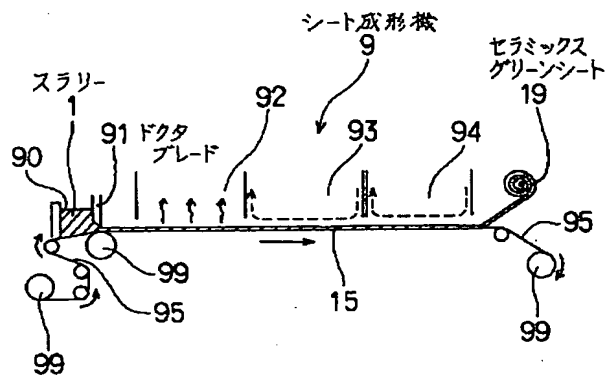
【図1】実施例にかかる、シート成形機によりスラリーからセラミックスグリーンシートを成形する状態を示す説明図。

【図2】実施例にかかる、セラミックス材料を混練している状態を示す説明図。

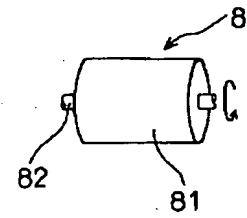
【符号の説明】

- 1. . . . スラリー,
- 19. . . . セラミックスグリーンシート,
- 8. . . . トロンメル,
- 9. . . . シート成形機,
- 91. . . . ドクターブレード,

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.